



特 許 願 (1)

昭和 49 年 10 月 29 日

特許庁長官 齋藤 英 雄 殿

1. 発明の名称  
ケイセンダイハブボウセイセイグイブツ  
ポリエステル系潜在発泡性成形物
2. 発 明 者  
ノボカ シアサキヤ  
宮崎県延岡市旭町 6 丁目 4100 番地  
アサヒカ ケイコウギョウ  
旭化成工業株式会社内 中 村 清 郎  
(他 3 名)
3. 特許出願人  
旭化成工業株式会社内 中 村 清 郎  
(他 3 名)

530-00

大阪市北区堂島浜通(丁目25番地ノ1  
(003)旭化成工業株式会社  
取締役社長 宮 崎 琢

4. 添付書類の目録

- (1) 明 細 書 1 通
- (2) 願 望 図 本 1 通

創 上記に関する書類送付等一切の郵便料は下記にお願い致します。  
〒100 東京都千代田区有楽町 1-12  
旭化成工業株式会社 特許部  
電話 572-7911



49-123919

明 細 書

1. 発明の名称  
ポリエステル系潜在発泡性成形物
2. 特許請求の範囲  
高融点ポリエステルを湿式成形又は乾式成形した未延伸成形物に、該ポリエステルの非溶媒もしくは難溶媒である低沸点液体を含浸させたポリエステル系潜在発泡性成形物。
3. 発明の詳細な説明  
本発明は、湿式成形または乾式成形をして得たポリエステル系潜在発泡性成形物に係るものであり、さらに詳しくは、湿式成形または乾式成形をして得た高融点ポリエステルから、低密度の発泡成形物を得るのに適したポリエステル系潜在発泡性成形物に関するものである。  
潜在発泡性成形物としては、ポリスチレン、ポリエチレン、さらにそれらの共重合体と低沸点液体から製造される成形物として既に知られている。これらはすべて同一の製造方法によつて潜在発泡性成形物が製造されるわけではないが、発泡剤と

① 日本国特許庁

# 公開特許公報

①特開昭 51-50365

④公開日 昭51. (1976) 5. 1

②特願昭 VP-123P/P

②出願日 昭49. (1974) 10. 29

審査請求 未請求 (全5頁)

庁内整理番号 7206 47

6613 47

7211 47

7211 47

⑤日本分類

25(H)Hf2  
25(V)Hf02.12  
25(N)Hf01.2  
42 D12

⑤ Int. Cl<sup>2</sup>

B2PD 27/00  
C08J 9/14  
D01F 7/02

して低沸点液体を用い、これをあらかじめ発泡せしめるポリスチレン、ポリエチレンなどの如き高分子に含浸させ、その後何らかの処理を行なうことにより目的物を得る。潜在発泡性成形物を得るべき上記の如き高分子成形物は、従来すべて熔融状態から冷却され、適当な長さに切断されたものであつた。従つて、個々の成形物は比較的単純な形態の発泡体である。

発泡体は、一般に、できるだけ低密度で、嵩高い形態をなしているのが望ましく、その特長を生かして、断熱材、遮音材あるいは緩衝材の原材料としての用途が見い出されている。しかし、従来の成形物では、その単純な形態から容易に予想されるように、極めて大きな嵩高さが要求される発泡体を得ることは困難であつた。

本発明者らは、ポリエステルの用いて湿式成形または乾式成形した未延伸成形物を低沸点液体に含浸させることにより、極めて嵩高な発泡体を形成する潜在発泡性成形物が得られることが分り、本発明に到達した。

すなわち、本発明は、湿式成形または乾式成形したポリエステル未延伸成形物に、該ポリエステルの非溶媒もしくは難溶媒である低沸点液体を含浸させたポリエステル系潜在発泡性成形物に関するものである。

本発明の重要な点は、湿式成形または乾式成形された高融点ポリエステルの未延伸成形物を用いることにある。その詳細な理由については、明らかではないが、未延伸成形物を用いることによりはじめて成形物におけるポリエステルと低沸点液体との間に強固な結合が可能となり、すぐれた潜在発泡性が実現可能となるのである。該未延伸成形物を延伸して得た成形物を用いた場合には、未延伸成形物を用いて得られるような嵩高な発泡体を形成するすぐれた潜在発泡性成形物は得られない。

発泡体成形に関して、湿式成形または乾式成形による未延伸成形物を用いることにより生ずる極めて有効な効果としては、湿式紡糸で得られる成形物は多数のマイクロボイドを有し、発泡剤含浸時

-3-

て用いられる際には、その成分の種類または割合によつては、分子配列が乱れることにより、一段と優れた発泡体を生ずる。

また、これらポリエステル中には安定剤、艶消剤、着色剤その他の添加剤が含まれていても差し支えない。

本発明において湿式成形とは湿式紡糸または湿式成膜等を含む概念であり一般にポリエステルの溶媒中に溶解し、これを成形槽中から非溶媒または難溶媒中に押し出し凝固せしめる成形方法を意味する。また乾式成形とはポリエステル溶液を成形機から押し出した後熱風によりまたは低圧にすることにより溶剤を除去する成形方法を意味する。

従つて成形物の形状としては糸状物、または糸状物を織布または不織布に加工した物、あるいはフィルム等のシート状物があげられるが、特に限定されない。

また、本発明におけるポリエステルの非溶媒、もしくは難溶媒である低沸点液体とは、常温において該ポリエステルの全く溶解しないかあるいは

に発泡剤が成形部内部に浸透しやすく、かつそのマイクロボイドが発泡発現時に核となり、多数の微細な気孔を有する発泡体を得ることができる点にある。

本発明において高融点ポリエステルとは融点200℃以上のポリエステルの意味し、例えば、ポリアルキレンテレフタレート、ポリアルキレン-1,2-ビス(p-カルボキシフェノキシ)エタン、ポリ-p-アルキレンオキシベンゾエート等の芳香族ポリエステルまたはこれらの共重合体並びにこれら芳香族ポリエステルまたは共重合ポリエステルのカルボン酸成分がコハク酸、グルタル酸、アジピン酸、セバシン酸等の脂肪族ジカルボン酸で置換されたポリエステルが挙げられるが、融点の低下が大きくないかぎり、部分的にポリアルキレングリコール、ポリフェニレンオキサイド、ポリベンジルベンゾイル等の共重合成分で置換されたポリエステルまたは他の重合体と混合された組成物であつてもよい。共重合ポリエステルまたは他の重合体との混合物が本発明のポリエステルとし

-4-

ほとんど溶解せず、かつ常圧における沸点が100℃より、好ましくは60℃より低い液体、及び液化された気体、さらにはそれらの混合物を指し、その具体的な例としては、例えば、プロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサン等の脂肪族炭化水素、ベンゼン等の芳香族炭化水素、シクロヘキサン等の脂肪族炭化水素、塩化メチル、塩化メチレン、クロロホルム等の塩化炭化水素、モノクロロジフルオロメタン、ジクロロジフルオロメタン、トリクロロフルオロメタン、sym-ジクロロテトラフルオロエタン、1,1,2-トリクロロ-1,2,2-トリフルオロエタン、パーフルオロシクロブタン等の塩化フッ化炭化水素、メタノール、エタノール等のアルコール、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン、エチルエーテル、石油エーテル等のエーテル、アセトニトリル等のニトリルなどが挙げられる。

本発明の潜在発泡性組成物は、湿式成形または乾式成形をして得られたポリエステルの未延伸成形物に上記低沸点液体を含浸させることによつて容易に得ることができる。かかる含浸方法として

-5-

-5-

は、例えば該成形物と該低沸点液体とをオートクレーブの如き密閉容器中で、該ポリエステルを軟化点以下の温度で加熱し、該低沸点液体の自己発生圧力下、または、さらに不活性ガスで加圧した状態で接触せしめ、しかる後に常温まで冷却して取り出す方法を用いることができる。また、別法としては、該ポリエステルの、該低沸点液体と水とからなる水性懸濁液に圧力下で接触せしめる方法も挙げられる。

これら含浸処理に際して、温度は低沸点液体の沸点以上かつポリエステルの成形物の可塑化温度より低いことが好ましい。勿論、用いる低沸点液体の種類によつて最高温度には若干の差異があるが、一般的には90℃～150℃の範囲内が好ましい。

一方、圧力に關しては、少くとも大気圧よりは大きくなければならず、上記低沸点液体の自己発生圧下及びさらに加圧した状態で行なわれることが望ましい。

一方、含浸時間については、長いほど好ましいが、上記の温度、圧力条件を採用した場合には、

-7-

れる上記素材の利用範囲を大きく広げるものである。

以下、実施例によつて本発明をさらに具体的に説明する。

#### 実施例 1

30℃のフェノール/テトラクロルエタン 1 : 1 の混合液中で測定した極限粘度 0.69 のポリエチレンテレフタレートのパelletを二塩化酢酸中に入れ、70℃で3時間攪拌し、重合体濃度 18% の紡糸原液を作成、0.1mmφの紡口を用いて、50℃の水中に吐出し、紡糸速度 10m/min で紡糸をした。この未延伸糸を 50g と塩化メチレン 100g を攪拌機付きの 500cc のオートクレーブに入れ、混合物を 100℃で塩化メチレンの自生圧の下に5時間攪拌、混合した後、室温に冷却して未延伸糸を取り出した。この未延伸糸中には、9.4重量%の塩化メチレンが含まれていた。この未延伸糸を230℃の油浴中に10分間浸漬したところ、みかけ密度が 0.021g/cc の発泡体が得られた。

この発泡体の一部を切り取り、光学顕微鏡で観

一般的には4～5時間以上の含浸で充分である。

本発明の潜在発泡性成形物は、低沸点液体を8～20重量%含有し、かつ低沸点液体と前述したポリエステル成形物の間に強固な結合が存在するため、該成形物が可塑化されるまでは、低沸点液体が逃散することがなく、その充分な潜在発泡力が維持される。その結果、本発明の潜在発泡性成形物は、これを可塑化温度以上に加熱することによつて容易に極めて良好な発泡体を得ることができ、かかる加熱発泡法としては、従来公知の方法を用いることができるが、成形物の種類に応じて適宜選択すればよい。

本発明の潜在発泡性成形物から得られる発泡体は、耐熱性、耐候性、耐薬品性等に極めてすぐれた性質を示し、機械的にもすぐれた性質を有しており、断熱材、包装材、浮揚材等の多岐の分野に亘つて使用することができる。湿式成形または乾式成形によつて得たポリエステルを用いた、本発明にかかる発泡体は、特にすぐれた嵩高性を有している。従つて、発泡体の特長を生かして用いら

-8-

察したところ、大きな空隙と共に、平均気泡径が 50μである多数の独立した気泡が見られた。

一方、9.4重量%の塩化メチレンを含んだ発泡体を空气中に3日間放置したものについて、発泡体中の塩化メチレン含量を測定した結果、8.8重量%であつた。

湿式紡糸をして得られた該未延伸糸は、その断面形状がスキン層とコア層が形成され、まゆ型の偏平な形をとつている。さらに、X線小角散乱の測定から、極めて多量のマイクロボイドの存在が推定され、その大きさはおよそ 70Å である。

光学顕微鏡から観察されるマクロボイドと相つて、これらのボイドが嵩高性に大きく寄与しているため、極めて低密度の発泡体を得ることができる。

#### 実施例 2

実施例 1 で用いたものと同様の極限粘度を有するポリエチレンテレフタレートのパelletを二塩化酢酸と四塩化エタンが 1g : 1cc の割合で混合した浴液中に投入、36時間放置後 73℃で1時

-9-

-10-

表 1

低沸点液体	含有量	みかけ密度	平均気泡径
塩化メチレン	10.3 (重量%)	0.017 (g/cc)	60 ( $\mu$ )
クロロホルム	9.7	0.035	67
トリクロロフルオロメタン	10.4	0.014	68
ジクロロフルオロメタン	12.8	0.010	54

間攪拌溶解し、重合体濃度 20% の紡糸原液を作取した。これを平均分子量 400 のポリエチレングリコールを 50℃ に加熱して満たした凝固液中に吐出し、紡糸速度 3 m/min で紡糸をし、巻き取った糸糸物をメタノール中に 24 時間放置した後風乾した。この未延伸糸 30 g を表 1 の低沸点液体 100 g と共に、加圧容器中に密閉し、その両端を回転させながら 120℃ でそれぞれの低沸点液体の自生圧下に 6 時間加熱した。加圧容器の回転を止め、25℃ まで冷却して内容物を取り出し、35℃ で風乾した後、それぞれの低沸点液体含有量を測定した。また、低沸点液体を含有するそれぞれの未延伸糸を 235℃ の油浴中に 10 分間浸漬すると、表 1 の密度を有する発泡したストランドが得られた。

(以下余白)

本合浸物を発泡させて得た発泡体は、素材としてのポリエステル特性である耐熱性、耐候性、耐薬品性にすぐれた性質を示すのみならず、表 1 にみられる如き極めて低いみかけ密度を示し、すぐれた嵩高性を有する。

## 実施例 3

実施例 1 で用いたものと同様の極限粘度を有するポリエチレンテレフタレートのパellet をフェノールと四塩化エタンが 1 : 1 の重量分率で混合

-11-

-12-

した溶媒中に投入、36 時間放置後 73℃ で 1 時間攪拌し、重合体濃度 20% の紡糸原液を作成した。これを平均分子量 400 のポリエチレングリコールを 40℃ に加熱して満たした凝固浴中に吐出し、紡糸速度 3 m/min で紡糸し、巻き取った糸糸物をメタノール中に 24 時間放置した後風乾した。この未延伸糸を 300 cc のオートクレーブ中に仕込み、そこへ 70 g のジクロロジフルオロメタンを注入する。オートクレーブを 70℃ で 5 時間加熱し、ジクロロジフルオロメタンを未延伸糸に含浸した後、オートクレーブを常温に冷却する。得られた潜在発泡性未延伸糸中のジクロロジフルオロメタン量を測定したところ 12.5 重量% であり、3 日間放置した後再測定した値は 12.2 重量% とほとんど変わらなかった。この未延伸糸を 230℃ の油浴中で 7 分間加熱すると、この未延伸糸は発泡した。この発泡体のみかけ密度は 0.012 g/cc であり、独立気泡の平均気泡径は 37  $\mu$  であつた。

## 実施例 4

実施例 3 の方法によつて得た未延伸糸 50 g を

50 g の塩化メチレンとともに 300 cc のオートクレーブに仕込み、充分攪拌しながら 110℃ で 5 時間塩化メチレンの自生圧下で加熱した。オートクレーブを冷却した後、内容物を取り出し、40℃ で風乾して塩化メチレン 10.2 重量% を含有する潜在発泡性組成物を得た。これを 230℃ のスチーム中で 5 分間処理すると、みかけ密度 0.014 g/cc、独立気泡の平均気泡径 63  $\mu$  の発泡体を得られた。

特許出願人 旭化成工業株式会社

-13-

-14-

5 前記以外の発明者

ノベカ シフセマサ  
宮崎県延岡市旭町6丁目4100番地

アサヒカセイコウギョウ  
旭化成工業株式会社内      タン   レ   ヒロ   シ  
   丹   治   博   司

同                    上                    ウダレン   イサム  
   宇賀神           勇

同                    上                    タス   ノム   タツ   ヒロ  
   楠   瀬   哲   弘